



## Bescheinigung

Die Dyneon GmbH in Burgkirchen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Rückgewinnung fluorierter Emulgatoren aus wässrigen Phasen"

am 17. Juli 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 02 F, C 07 C und B 01 F der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 31. Mai 2000

**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

Dzierzon

Aktenzeichen: 199 33 696.2

Beschreibung

5

Verfahren zur Rückgewinnung fluorierter  
Emulgatoren aus wäßrigen Phasen

10

15

20

Die Erfindung betrifft die Aufarbeitung von Abwässern, insbesondere von schwach belasteten Abwässern, die fluorierte Emulgatoren enthalten, wie sie bei der Polymerisation fluorierter Monomere eingesetzt werden, da sie keine telogenen Eigenschaften haben. Vor allem werden die Salze, vorzugsweise die Alkali- oder Ammoniumsalze, von perfluorierten oder teilfluorierten Alkylcarbonsäuren oder -sulfonsäuren verwendet. Diese Verbindungen werden durch Elektrofluorierung oder durch die Telomerisation fluorierter Monomere hergestellt, was mit hohem Aufwand verbunden ist. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, diese Wertstoffe aus Abwässern wiederzugewinnen.

25

30

35

Aus der US-A-5 442 097 ist ein Verfahren zur Rückgewinnung von fluorierten Carbonsäuren in verwertbarer Form aus verunreinigten Ausgangsmaterialien bekannt, wobei man aus diesen Materialien im wäßrigen Medium mit einer hinreichend starken Säure die fluorierte Carbonsäure nötigenfalls freisetzt, diese mit einem geeigneten Alkohol umsetzt und den gebildeten Ester abdestilliert. Als Ausgangsmaterial kann hierbei eine Polymerisationsflotte dienen, insbesondere aus der sogenannten Emulsionspolymerisation, bei der das Fluorpolymer in Form kolloidaler Teilchen mit Hilfe relativ hoher Mengen an Emulgator hergestellt wird. "Polymerisationsflotte" ist hierbei das Abwasser, das bei der Isolierung des Fluorpolymers durch Koagulation (ohne weitere Verfahrensschritte wie Wäschen) anfällt. Dieses

Verfahren hat sich sehr gut bewährt, setzt aber eine gewisse Konzentration an fluorierter Carbonsäure im Ausgangsmaterial voraus.

5 Die destillative Rückgewinnung der fluorierten Carbonsäuren kann auch in Abwesenheit von Alkoholen durchgeführt werden. Bei dieser Verfahrensvariante wird die Fluorcarbonsäure in Form eines hochkonzentrierten Azeotrops abdestilliert. Diese Verfahrensvariante ist  
10 aber aus energetischen Gründen technisch nicht vorteilhaft. Außerdem ist das resultierende Abwasser stärker belastet als vor der Behandlung.

Aus der DE-A-20 44 986 ist ein Verfahren zur Gewinnung  
15 von Perfluorcarbonsäuren aus verdünnter Lösung bekannt, wobei man die verdünnte Lösung der Perfluorcarbonsäuren in Adsorptionskontakt mit einem schwachbasischen Anionen-Austauscherharz bringt und dadurch die in der Lösung enthaltene Perfluorcarbonsäure an das Anionen-  
20 Austauscherharz adsorbiert, das Anionen-Austauscherharz mit einer wäßrigen Ammoniaklösung eluiert und damit die adsorbierte Perfluorcarbonsäure in das Elutionsmittel überführt und schließlich die Säure aus dem Eluat gewinnt. Für eine vollständige Elution werden jedoch  
25 relativ große Mengen an verdünnter Ammoniaklösung benötigt und außerdem ist dieses Verfahren sehr zeitraubend. Diese Nachteile überwindet das aus der US-A-4 282 162 bekannte Verfahren zur Elution von an Anionenaustauschern adsorbierten fluorierten  
30 Emulgatorsäuren, bei dem die Elution der adsorbierten fluorierten Emulgatorsäure aus dem Anionenaustauscher mit einem Gemisch aus verdünnter Mineralsäure und einem organischen Lösungsmittel vorgenommen wird. Bei diesem Verfahren wird durch den Einsatz der Säure gleichzeitig  
35 die Regeneration des Austauscherharzes bewirkt.

Die Verwendung von Anionen-Austauscherharzen bei der Abwasserbehandlung im technischen Maßstab wird essentiell behindert durch die Anwesenheit von Fluorpolymer-Latex-Partikel. Die Latex-Partikel sind anionisch stabilisiert und werden folglich im Anionen-Austauscherharz koaguliert. Dadurch wird die Austauscherkolonne verstopft.

Diese Schwierigkeit überwindet ein vorgeschlagenes Verfahren zur Gewinnung von fluorierten Emulgatorsäuren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die im Abwasser feinverteilten Feststoffe mit einem Tensid beziehungsweise einer oberflächenaktiven Substanz stabilisiert und anschließend die fluorierten Emulgatorsäuren an ein Anionentauscherharz bindet und aus diesem die fluorierten Emulgatorsäuren eluiert (WO-A-99/62830). In den Beispielen werden nichtionische Tenside in einer Konzentration von 100 bis 400 mg/l eingesetzt.

Es wurde nun ein Verfahren zur Rückgewinnung fluorierter Emulgatoren aus einer wäßrigen Phase gefunden, wobei diese wäßrige Phase neben dem Emulgator kleine Mengen von Fluorpolymerteilchen sowie gegebenenfalls weitere Substanzen enthält, wobei man

- einen oberen Konzentrationswert eines nichtionischen oberflächenaktiven Stoffes bestimmt, unterhalb dem keine weitere Abnahme in der Desorption des an einen Anionenaustauscher gebundenen Emulgators auftritt,
- die wäßrige Phase auf eine Konzentration an nichtionischem oberflächenaktivem Mittel zwischen dem so bestimmten oberen Konzentrationswert oder einer niedrigeren, noch zur Vermeidung einer Koagulation der Polymerteilchen wirksamen Konzentration einstellt,

- die so eingestellte wäßrige Phase in Kontakt mit einem anionischen Austauscherharz bringt, um die Adsorption des Emulgators an das Austauscherharz zu bewirken und
- den Emulgator aus dem Austauscherharz freisetzt.

5

Die geeignete Konzentration an nichtionischem oberflächenaktivem Mittel ist abhängig von der Art des Polymers, vom oberflächenaktiven Mittel und gegebenenfalls von weiteren in der wäßrigen Phase enthaltenen Stoffen. Es ist deshalb ratsam, für jedes zu behandelnde Abwasser die geeigneten Konzentrationsgrenzen an dem nichtionischen oberflächenaktiven Mittel zu bestimmen. Üblicherweise genügt eine Konzentration von höchstens 10 ppm, meistens eine Konzentration im Bereich von 5 bis 0,1 ppm.

10

15

Da es sich - wie vorstehend genannt - bevorzugt um schwach belastete Abwässer handelt, die erfindungsgemäß bearbeitet werden können, werden sinnvollerweise nur so wenig Hilfschemikalien wie nötig dem Abwasser zugesetzt, um nicht eine neue Belastung für die weitere Aufarbeitung des Abwassers herbeizuführen. Will man andererseits in der industriellen Praxis, bei der gegebenenfalls Gemische verschiedener Abwässer vereinigt aufgearbeitet werden, die jeweilige Bestimmung der Grenzwerte vermeiden, so kann man in der Regel mit einem Mittelwert von etwa 3 ppm problemlos arbeiten.

20

25

30

Ein weiterer Vorteil des Einsatzes geringer Mengen an nichtionischem oberflächenaktivem Mittel ist neben der Vermeidung unnötiger Kosten auch die Unterdrückung des Schäumens, das im industriellen Maßstab sehr lästig sein kann und gegebenenfalls eine weitere Belastung des Abwassers mit Schaumdämpfern erfordert.

35

Bei der Herstellung von Fluorpolymeren wie  
Polytetrafluorethylen, Fluorthermoplasten und  
Fluorelastomeren werden die Polymeren durch Koagulation  
abgetrennt, wobei diese mechanisch mit hohen  
5 Scherverhältnissen oder chemisch durch Fällen mit  
Mineralsäuren oder anorganischen Salzen erfolgt. Die  
koagulierten Fluorpolymeren werden üblicherweise  
agglomeriert und mit Wasser gewaschen. So ergeben sich  
relativ hohe Mengen an Prozeßabwässern, nämlich  
10 üblicherweise etwa 5 bis 10 t Abwässer pro 1 t  
Fluorpolymer. Bei diesen Prozeßschritten wird der  
fluorierte Emulgator zum größten Teil ausgewaschen und  
findet sich so im Abwasser. Die Konzentration beträgt  
üblicherweise wenige Millimol pro Liter entsprechend zu  
15 etwa 1000 ppm. Neben den bereits genannten Bestandteilen  
enthält das Abwasser weiterhin Chemikalien aus der  
Polymerisation wie Initiatoren und Puffer, die etwa in  
der gleichen Größenordnung wie der Emulgator vorliegen  
und sehr geringe Mengen an Fluorpolymer-Latex-Teilchen,  
20 die nicht koaguliert wurden. Der Anteil dieser Latex-  
Partikel im Abwasser ist üblicherweise unter 0,5 Gew.-%.

Es wurde bereits erwähnt, daß die Herstellung der  
fluorierten Emulgatoren mit hohem Aufwand verbunden ist,  
25 zumal diese Stoffe in hoher Reinheit eingesetzt werden  
müssen. Weiterhin sind diese Emulgatoren biologisch  
schwer abbaubar, weshalb eine möglichst vollständige  
Abtrennung aus dem Abwasser geboten erscheint. Das  
erfindungsgemäße Verfahren erlaubt eine praktisch  
30 quantitative Rückgewinnung auch aus den vorstehend  
definierten, schwach belasteten Abwässern.

Ein weiterer Vorteil der geringen Konzentrationen an  
nichtionischem oberflächenaktivem Mittel ist die  
35 wirksamere Abtrennung der Latex-Partikel aus dem

anionenausgetauschten Abwasser. Vorteilhaft werden diese Partikel mit geringen Mengen organischer Flockungsmittel koaguliert, wobei es sich gezeigt hat, daß die Menge an erforderlichem Flockungsmittel mit steigender  
5 Konzentration an nichtionischem oberflächenaktivem Mittel steigt. Die so erhaltenen, nun mit geringen Mengen an oberflächenaktivem Mittel und Flockungsmittel belasteten Fluorpolymere können in Baustoffen verwendet werden und müssen deshalb nicht aufwendig aufgearbeitet oder  
10 deponiert werden.

Als nichtionische oberflächenaktive Mittel eignen sich die handelsüblichen Oxethylate und Oxpropylate von organischen Hydroxyverbindungen, wobei aus Gründen des  
15 Umweltschutzes nichtaromatische Oxalkylate bevorzugt werden. Bevorzugt werden deshalb Oxethylate von langkettigen Alkoholen eingesetzt.

Organische Flockungsmittel sind zum Beispiel beschrieben  
20 in Encycl. Polym. Sci. Engng., Wiley Interscience, New York 7, 211 (1987).

Bei den organischen Flockungsmitteln handelt es sich vorteilhaft um kationische Produkte, beispielsweise  
25 Polydiallyldimethylammoniumchlorid.

Kationische Tenside, wie zum Beispiel Didecyldimethylammoniumchlorid, können ebenfalls zur Ausfällung der nichtionischen stabilisierten  
30 Latex-Partikel benutzt werden. Ihre Verwendung im technischen Maßstab ist aber problematisch, weil bei unsachgemäßer Durchführung der Fällung eine Umladung der Partikel zu kationisch stabilisierten Latex-Partikel überlagert ist. Dadurch wird der Fällgrad erheblich  
35 vermindert.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert.

5        Beispiele

In den folgenden Beispielen wurden Abwässer mechanisch koagulierter Polymerdispersionen eingesetzt, die circa 90 Gew.-% der bei der Polymerisation eingesetzten  
10        Perfluorooctansäure sowie Latex-Partikel enthielten. Sie sind nicht mit Waschwässern der agglomerierten Harze verdünnt. Untersucht wurden Abwässer aus der Polymerisation von Tetrafluorethylen mit Ethylen, Perfluor(n-propyl-vinyl)ether, Hexafluorpropen und eines  
15        Terpolymers aus Tetrafluorethylen, Hexafluorpropen und Vinylidenfluorid sowie Mischungen solcher Abwässer. Da es sich zeigte, daß Abwässer der genannten Terpolymer sowie der Copolymere aus Tetrafluorethylen und des genannten Ethers sowie des Ethylens eher zu Verstopfungen der  
20        Austauschersäule führten, wurden diese Abwässer näher untersucht.

Die Dimensionen der Anionenaustauschersäule waren:  
Höhe 5 cm, Durchmesser 4 cm, Füllmenge 500 ml,  
25        Durchflußgeschwindigkeit 0,5 bis 1 l/h, Arbeitsweise: von oben nach unten. Eingesetzt wurde ein handelsüblicher, starkbasischer Ionenaustauscher  
®AMPERLITE IRA 402, Kapazität: 1,2 mmol/ml.

30        Ein Zusetzen der Säule wurde festgestellt, in dem die Durchflußgeschwindigkeit unter konstantem hydrostatischem Druck kontrolliert wurde. Die Versuche wurden bis zum Durchbruch der Perfluorooctansäure durchgeführt. Ein typischer Versuch im Labormaßstab erforderte eine Menge  
35        bis zu 150 l. Die Durchflußgeschwindigkeit wurde am

Beginn und am Ende durch Wägen des ausgetauschten Abwassers für eine gegebene Zeit bestimmt. Eine Abnahme der Durchflußgeschwindigkeit von unter 20 % am Ende des Versuchs wurde als annehmbar erachtet. Zu Beginn des Versuchs war das Anionen-Austauscherharz in der OH<sup>-</sup>-Form. Die Bestimmungsgrenze für die Perfluorooctansäure war 5 ppm.

# Beispiel 1

Eingesetzt wurde ein Prozeßabwasser ("Polymerisationsflotte") aus der Polymerisation des Terpolymers aus Tetrafluorethylen, Hexafluorpropen und Vinylidenfluorid mit 0,3 Gew.-% Polymer-Latex-Teilchen und 0,1 Gew.-% Perfluorooctansäure. Eingesetzt wurde ein handelsübliches p-Octylphenol-oxethylat ®TRITON X 100 (Rohm & Haas, CAS-Nr. 9002-93-1).

Tabelle 1

Konzentration ®TRITON [ppm]	50	10	3	0,3
Gesamtmenge an durchgesetztem Abwasser [l]	125	150	150	150
Durchflußgeschwindigkeit [l/h]				
Zu Beginn	1,0	1,0	1,0	1,0
Am Ende	0,9	0,95	1,0	1,0
Konzentration an Perfluorooctansäure [ppm] nach				
50 l	< 5	< 5	< 5	< 5
100 l	32	20	< 5	< 5
125 l	> 100	17	11	7
150 l	-	> 100	> 100	> 100

Die Perfluorooctansäure-Konzentrationen nahe dem Durchbruch zeigen ein "Auslaufen" bei höheren Konzentrationen des nichtionischen oberflächenaktiven Mittels. Die nominelle Ionenaustauscherkapazität scheint bei höheren Konzentrationen an nichtionischem oberflächenaktivem Mittel herabgesetzt.

## Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt mit der Abwandlung, daß als nichtionisches oberflächenaktives Mittel ein handelsüblicher Fettalkoholpolyglykolether ®GENAPOL X 080 (Hoechst AG) eingesetzt wurde.

Tabelle 2

Konzentration ®GENAPOL [ppm]	300	30	3	0,3
Gesamtmenge an durchgesetztem Abwasser [l]	125	125	150	150
Durchflußgeschwindigkeit [l/h]				
zu Beginn	1,0	1,0	1,0	1,0
am Ende	0,9	0,9	0,95	0,95
Konzentration an Perfluor-octansäure [ppm] nach				
50 l	< 5	< 5	< 5	< 5
100 l	23	18	< 5	< 5
125 l	> 100	> 100	12	8
150 l	-	-	> 100	> 100

### Beispiel 3

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei jedoch ein Prozeßabwasser ("Polymerisationsflotte") aus der Polymerisation eines Copolymeren von Tetrafluorethylen mit Perfluor(n-propyl-vinyl)ether mit einem Gehalt an 0,1 Gew.-% Perfluoroctansäure und 0,4 Gew.-% Polymer-Latex-Partikeln eingesetzt wurde.

10      Tabelle 3

Konzentration ®GENAPOL [ppm]	30	3	0,3
Gesamtmenge an durchgesetztem Abwasser [l]	150	150	150
Durchflußgeschwindigkeit [l/h]			
zu Beginn	1,0	1,0	1,0
am Ende	0,9	1,0	0,9
Konzentration an Perfluor-octansäure [ppm] nach			
50 l	< 5	< 5	< 5
100 l	< 5	< 5	< 5
125 l	15	7	9
150 l	> 100	> 100	> 100

### Beispiel 4

15

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei jedoch ein Prozeßabwasser ("Polymerisationsflotte") aus der Polymerisation eines Copolymeren von Tetrafluorethylen mit Ethylen mit 0,2 Gew.-% Perfluoroctansäure und 0,6 Gew.-% Polymer-Latex-Teilchen eingesetzt wurde.

20

Tabelle 4

Konzentration ®GENAPOL [ppm]	30	3	0,3
Gesamtmenge an durchgesetztem Abwasser [l]	75	75	75
Durchflußgeschwindigkeit [l/h]			
zu Beginn	0,5	0,5	0,5
am Ende	0,45	0,45	0,45
Konzentration an Perfluor-octansäure [ppm] nach			
50 l	< 5	< 5	< 5
100 l	< 5	< 5	< 5
125 l	35	12	10
150 l	> 100	> 100	> 100

#### Beispiel 5

Die in den Tabellen 5 und 6 angegebenen Abwässer wurden mit dem handelsüblichen organischen Flockungsmittel ®MAGNOFLOC 1697 (Polydiallyldimethylammoniumchlorid, Allied Colloids Company) behandelt. Die minimale Konzentration des Flockungsmittels für eine quantitative Fällung der Latex-Partikel wurde durch Titration bestimmt. Eine 0,1gew.%ige Lösung des Flockungsmittels wurde tropfenweise zu dem Austauscher-Eluat unter mildem Rühren gegeben. Die Latex-Partikel werden praktisch momentan gefällt und setzen sich sehr schnell ab. Das Eintropfen wird beendet, wenn kein weiterer Niederschlag mehr beobachtet wird. Die Ergebnisse zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle 5: PFOS-freies Prozeßabwasser  
(PFOS-Konzentration < 5 ppm)

Abwasser aus	Beispiel 1			Beispiel 3			Beispiel 4		
®GENAPOL Konzentration [ppm]	300	30	3	300	30	3	300	30	3
Minimale Konzentration an Flockungs- mittel [ppm]	23	3,5	2,6	27	3,0	2,7	35	9	7,7

5

Tabelle 6: Unbehandeltes Prozeßabwasser  
(PFOS-Konzentration circa 1000 ppm)

Abwasser aus	Beispiel 1			Beispiel 3			Beispiel 4		
®GENAPOL Konzen- tration [ppm]	-	3	30	-	3	30	-	3	30
Minimale Konzen- tration an Flockungsmittel [ppm]	4,6	6	10	8,3	10	15	8,0	10	13

10

Ansprüche

1. Verfahren zur Rückgewinnung fluorierter Emulgatoren  
aus einer wäßrigen Phase, die neben dem Emulgator  
5 kleine Mengen von Fluorpolymerteilchen enthält,  
dadurch gekennzeichnet, daß man
  - einen oberen Konzentrationswert eines  
nichtionischen oberflächenaktiven Stoffes bestimmt,  
unterhalb dem keine weitere Abnahme in der
  - 10 Desorption des an einen Anionenaustauscher  
gebundenen Emulgators auftritt,
  - die wäßrige Phase auf eine Konzentration an  
nichtionischem oberflächenaktivem Mittel zwischen  
dem so bestimmten oberen Konzentrationswert oder
  - 15 einer niedrigeren, noch zur Vermeidung einer  
Koagulation der Polymerteilchen wirksamen  
Konzentration einstellt,
  - die so eingestellte wäßrige Phase in Kontakt mit  
einem anionischen Austauscherharz bringt, um die
  - 20 Adsorption des Emulgators an das Austauscherharz zu  
bewirken und
  - den Emulgator aus dem Austauscherharz freisetzt.
  
2. Verfahren zur Rückgewinnung fluorierter Emulgatoren  
25 aus einer wäßrigen Phase, die neben dem Emulgator  
kleine Mengen von Fluorpolymerteilchen enthält,  
dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige Phase auf  
eine Konzentration an nichtionischem  
oberflächenaktivem Mittel zwischen 10 ppm und einer
- 30 niedrigeren noch zur Vermeidung einer Koagulation der  
Polymerteilchen wirksamen Konzentration einstellt,  
die so eingestellte wäßrige Phase in Kontakt mit  
einem anionischen Austauscherharz bringt, um die  
Adsorption des Emulgators an das Austauscherharz zu
- 35 bewirken und den Emulgator aus dem Austauscherharz  
freisetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Konzentration des nichtionischen oberflächenaktiven Mittels von 5 bis 0,1 ppm beträgt.
- 5 4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtionische oberflächenaktive Mittel nicht aromatisch ist.
- 10 5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei das nichtionische oberflächenaktive Mittel ein Fettalkoholoxethylat ist.
- 15 6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei zu der wäßrigen Phase eine wirksame Menge eines organischen Flockungsmittels zugegeben wird, um im wesentlichen die gesamten Fluorpolymer-Partikel auszufällen.
- 20 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Flockungsmittel ein organisches kationisches Flockungsmittel ist.
- 25 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Flockungsmittel der unbehandelten oder behandelten wäßrigen Phase zugesetzt wird.

ZusammenfassungVerfahren zur Rückgewinnung fluorierter  
Emulgatoren aus wäßrigen Phasen

5

10

15

Fluorierte Emulgatoren können aus einer wäßrigen Phase zurückgewonnen werden, die kleine Mengen an Fluorpolymerteilchen enthält, indem man die wäßrige Phase mit einer geringen Menge eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels behandelt, die so eingestellte wäßrige Phase in Kontakt mit einem anionischen Austauscherharz bringt und den adsorbierten Emulgator aus dem Austauscherharz freisetzt. Hierbei kann in der unbehandelten wäßrigen Phase oder dem Eluat das feinteilige Fluorpolymer mit Flockungsmitteln quantitativ gefällt werden.